

天然胶乳硫化胶膜N-亚硝胺含量影响因素的研究

谭海生¹, 刘亚娟¹, 刘磊², 周松茂³

(1. 海南大学 材料与化工学院, 海南 海口 570228; 2. 海南经纬乳胶丝有限责任公司, 海南 澄迈 571924; 3. 苏州嘉乐威企业发展有限公司, 江苏 苏州 215000)

摘要:采用硫黄硫化体系, 考察碱土金属氢氧化物氢氧化镁、氢氧化钙和氢氧化钡, N-亚硝胺消除剂抗坏血酸(VC)和 α -生育酚(VE), 低亚硝胺型促进剂ZBEC和ZDiBC, 以及水沥滤和硫化温度对天然胶乳硫化胶膜N-亚硝胺含量的影响。结果表明: 氢氧化镁、氢氧化钙和氢氧化钡能显著降低硫化胶膜的N-亚硝胺含量, 氢氧化钡的降低作用最显著, 随氢氧化钡用量增大, 硫化胶膜的N-亚硝胺含量降低程度提高; VC和VE能显著降低硫化胶膜的N-亚硝胺含量, VE用量为0.5份可使N-亚硝胺含量降低97.56%, VC用量为0.5份可使N-亚硝胺含量降低至检测限($0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)以下; 水沥滤可降低硫化胶膜的N-亚硝胺含量; 提高硫化温度, 采用传统促进剂ZDC的硫化胶膜的N-亚硝胺含量降低, 采用促进剂ZDiBC的硫化胶膜的N-亚硝胺含量提高; 氢氧化钡和N-亚硝胺消除剂以及水沥滤可有效降低硫化胶膜的可亚硝基化物质含量。

关键词:天然胶乳; 硫化胶膜; N-亚硝胺; 碱土金属氢氧化物; N-亚硝胺消除剂; 促进剂; 水沥滤; 硫化温度

中图分类号: TQ331.2; TQ330.38⁺5 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2017)12-16-06

天然乳胶制品广泛应用于医疗卫生、国防、工农业和服务行业等领域, 世界天然乳胶医用制品如医用手套、避孕套、导尿管等的产值已超过150亿美元。目前天然乳胶制品常用的硫化促进剂在制品加工过程中容易产生致癌性的N-亚硝胺^[1-2], 而N-亚硝胺可能通过各种途径进入人体, 导致人体的DNA和RNA等生物高分子烷基化, 最终诱发癌症, 其致癌性已经被公认^[3-6]。N-亚硝胺对人体健康的影响已成为天然乳胶制品面临的重大问题之一。促进剂种类及用量、加工工艺条件、配合剂的相互作用等都可能影响胶乳制品中N-亚硝胺的生成或消失。减少乳胶制品的N-亚硝胺含量是胶乳制品行业必须解决的技术问题。使用非亚硝胺型和低亚硝胺型环保促进剂代替现有生成亚硝胺的促进剂已成为大势所趋。非亚硝胺型及低亚硝胺型促进剂和亚硝胺抑制剂、消除剂对橡胶制品性能的影响研究在干胶制品或炭黑填充胶料领域有一些文献报道^[7-12], 这类配合剂在胶乳制品中的应用研究还鲜有报道。

基金项目:国家自然科学基金项目(51163006)

作者简介:谭海生(1962—), 男, 海南海口人, 海南大学教授, 博士, 主要从事橡胶改性和加工、乳胶制品加工、聚合物乳液和聚合物共混的教学与研究工作。

本工作采用硫黄硫化体系, 考察碱土金属氢氧化物氢氧化镁、氢氧化钙和氢氧化钡, N-亚硝胺消除剂抗坏血酸(VC)和 α -生育酚(VE), 低亚硝胺型促进剂ZBEC(二苄基二硫代氨基甲酸锌)和ZDiBC(二异丁基二硫代氨基甲酸锌), 以及水沥滤和硫化温度对天然胶乳硫化胶膜N-亚硝胺含量的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

高氨浓缩天然胶乳, 海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品; 平平加“O”和VC(分析纯), 广州化学试剂厂产品; 氢氧化钾(分析纯), 西陇化工股份有限公司产品; 硫黄, 山西飒盛化工有限公司产品; 氧化锌, 瑞安市雪峰氧化锌厂产品; 促进剂ZDC(二乙基二硫代氨基甲酸锌), 高邑县日新助剂有限公司产品; 促进剂ZDiBC和ZBEC, 鹤壁联昊化工有限公司产品; 氢氧化镁、氢氧化钙和氢氧化钡(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司产品; VE(分析纯), 阿法埃莎(天津)化学有限公司产品。

1.2 胶乳配方

胶乳的干基配方为: 浓缩胶乳 100, 氢氧化

钾 0.2,平平加“O” 0.2,氧化锌 1,硫黄 1,促进剂 变量。

1.3 主要设备和仪器

JJ-1型精密增力电动搅拌器和HH-4型数显恒温水浴锅,常州澳华仪器有限公司产品;101-2A型鼓风电热恒温干燥箱,绍兴市沪越科学实验仪器厂产品;GC-MS 6800型气相色谱-质谱联用仪,江苏天瑞仪器股份有限公司产品;FA2004型电子天平,上海浦春计量仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 配合剂溶液

质量分数为0.20的氢氧化钾溶液:称取20份氢氧化钾,溶于80份水中;质量分数为0.20的平平加“O”溶液:称取20份平平加“O”,溶于80份水中;其他配合剂溶液配制按参考文献[13]制备。

1.4.2 硫化胶膜

配合胶乳:在慢速搅拌下,按配方依次将质量分数均为0.20的氢氧化钾溶液、平平加“O”溶液和质量分数均为0.50的硫黄分散体、促进剂分散体、氧化锌分散体及软水加入到胶乳中,搅拌均匀的胶乳用医用纱布过滤后储存于广口瓶中,停放12 h除泡,备用。

硫化胶膜:用涂膜法制成的胶乳胶膜在室温下干燥至全部透明,其后置于干燥器内干燥24 h,再置于烘箱内硫化(如无特别说明,硫化温度为100 ℃),即制得硫化胶膜,置于干燥器内备用。

1.5 测试分析

硫化胶膜的N-亚硝胺含量以及可亚硝基化物质含量采用气相色谱-质谱联用仪,根据GB/T 24153—2009《橡胶及弹性体材料N-亚硝胺的测定》测试。

N-亚硝胺降低率(N)的计算公式为

$$N = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100\%$$

式中, m_1 , m_2 分别为添加配合剂或工艺试验前后硫化胶膜中的N-亚硝胺含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 碱土金属氢氧化物

采用硫黄硫化体系,促进剂为促进剂ZDC(1份),碱土金属氢氧化物(0.3份)氢氧化镁、氢氧化钙和氢氧化钡对天然胶乳硫化胶膜N-亚硝胺含量

的影响如表1所示。

表1 碱土金属氢氧化物对天然胶乳硫化胶膜

N-亚硝胺含量的影响				
项 目	空白	碱土金属氢氧化物		
		氢氧化镁	氢氧化钙	氢氧化钡
N-亚硝胺含量/(mg·kg ⁻¹)				
N-亚硝基甲基苯胺	0.22	0.17	0.10	0.08
N-亚硝基二甲胺	0.12	0.10	0.08	—
N-亚硝基二乙胺	0.20	0.18	0.16	0.19
N-亚硝基二丙胺	0.10	0.12	0.09	—
N-亚硝基二丁胺	—	—	—	—
N-亚硝基乙基苯胺	0.18	—	—	—
N-亚硝基二苄胺	—	—	—	—
N-亚硝基二异壬基胺	—	—	—	—
N-亚硝基吗啉	—	—	—	—
N-亚硝基吡咯烷	—	—	—	—
N-亚硝基哌啶	—	—	—	—
合计	0.82	0.57	0.43	0.27
N-亚硝胺含量降低率/%		30.49	47.56	67.07

注:—表示未检出。

由表1可以看出:氢氧化镁、氢氧化钙和氢氧化钡能显著降低硫化胶膜的N-亚硝胺含量;添加氢氧化镁、氢氧化钙和氢氧化钡后硫化胶膜的N-亚硝胺含量分别降低30.49%,47.56%和67.07%,氢氧化钡硫化胶膜的降低程度最大。

氢氧化钡用量对天然胶乳硫化胶膜的N-亚硝胺含量及可亚硝基化物质含量的影响分别如表2和3所示。

表2 氢氧化钡用量对天然胶乳硫化胶膜

N-亚硝胺含量的影响				
项 目	氢氧化钡用量/份			
	0	0.3	0.5	0.9
N-亚硝胺含量/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$				
N-亚硝基甲基苯胺	0.22	0.08	—	—
N-亚硝基二甲胺	0.12	—	—	—
N-亚硝基二乙胺	0.20	0.19	0.16	0.02
N-亚硝基二丙胺	0.10	—	—	—
N-亚硝基二丁胺	—	—	—	—
N-亚硝基乙基苯胺	0.18	—	—	—
N-亚硝基二苄胺	—	—	—	—
N-亚硝基二异壬基胺	—	—	—	—
N-亚硝基吗啉	—	—	—	—
N-亚硝基吡咯烷	—	—	—	—
N-亚硝基哌啶	—	—	—	—
合计	0.82	0.27	0.16	0.02
N-亚硝胺含量降低率/%		67.07	80.49	97.56

注:同表1。

表3 氢氧化钡用量对天然胶乳硫化胶膜

可亚硝基物质含量的影响 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

项 目	氢氧化钡用量/份			
	0	0.3	0.5	0.9
N-亚硝基甲基苯胺前驱体	—	—	—	—
N-亚硝基二甲胺前驱体	—	—	—	—
N-亚硝基二乙胺前驱体	3.00	1.80	1.20	0.70
N-亚硝基二丙胺前驱体	—	—	—	—
N-亚硝基二丁胺前驱体	—	—	—	—
N-亚硝基乙基苯胺前驱体	—	—	—	—
N-亚硝基二苄胺前驱体	—	—	—	—
N-亚硝基二异壬基胺前驱体	—	—	—	—
N-亚硝基吗啉前驱体	—	—	—	—
N-亚硝基吡咯烷前驱体	—	—	—	—
N-亚硝基哌啶前驱体	—	—	—	—

注:同表1。

由表2和3可以看出:随着氢氧化钡用量增大,硫化胶膜的N-亚硝胺含量降低程度提高;氢氧化钡对硫化胶膜的可亚硝基物质有一定的抑制作用。综合表2和3发现,天然胶乳硫化胶膜最易产生的N-亚硝胺种类是N-亚硝基二乙胺,最易产生的可亚硝基物质是N-亚硝基二乙胺前驱体。

2.2 VC和VE

采用硫黄硫化体系,促进剂为促进剂ZDC(1份),N-亚硝胺消除剂(0.5份)VC和VE对天然胶乳硫化胶膜N-亚硝胺含量及可亚硝基物质含量的影响分别如表4和5所示。

由表4和5可以看出:VC和VE可显著降低硫化胶膜的N-亚硝胺含量和可亚硝基物质含量;用

表4 N-亚硝胺消除剂对天然胶乳硫化胶膜

N-亚硝胺含量的影响

项 目	空白	N-亚硝胺清除剂	
		VC	VE
N-亚硝胺含量/(mg·kg ⁻¹)			
N-亚硝基甲基苯胺	0.22	—	—
N-亚硝基二甲胺	0.12	—	—
N-亚硝基二乙胺	0.20	—	0.02
N-亚硝基二丙胺	0.10	—	—
N-亚硝基二丁胺	—	—	—
N-亚硝基乙基苯胺	0.18	—	—
N-亚硝基二苄胺	—	—	—
N-亚硝基二异壬基胺	—	—	—
N-亚硝基吗啉	—	—	—
N-亚硝基吡咯烷	—	—	—
N-亚硝基哌啶	—	—	—
合计	0.82	—	0.02
N-亚硝胺含量降低率/%		>98.78	97.56

注:同表1。

表5 N-亚硝胺消除剂对天然胶乳硫化胶膜

可亚硝基物质含量的影响 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

项 目	空白	N-亚硝胺清除剂	
		VC	VE
N-亚硝基甲基苯胺前驱体	—	—	—
N-亚硝基二甲胺前驱体	—	—	—
N-亚硝基二乙胺前驱体	3.00	0.60	1.10
N-亚硝基二丙胺前驱体	—	—	—
N-亚硝基二丁胺前驱体	—	—	—
N-亚硝基乙基苯胺前驱体	—	—	—
N-亚硝基二苄胺前驱体	—	—	—
N-亚硝基二异壬基胺前驱体	—	—	—
N-亚硝基吗啉前驱体	—	—	—
N-亚硝基吡咯烷前驱体	—	—	—
N-亚硝基哌啶前驱体	—	—	—

注:同表1。

量为0.5份时,VE可使硫化胶膜的N-亚硝胺含量降低97.56%,VC则可使其降低至检测限($0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)以下。VC和VE降低N-亚硝胺含量的机理可能是其抗氧化性极强,能够抑制亚硝化剂(如三氧化二氮等)及N-亚硝基的产生,从而阻断亚硝化剂与仲胺的反应,避免生成N-亚硝胺。

2.3 加工工艺

2.3.1 水沥滤

采用硫黄硫化体系,促进剂为促进剂ZDC(1份)的天然胶乳硫化胶膜用水在常温下沥滤12 h,天然胶乳硫化胶膜N-亚硝胺含量及可亚硝基物质含量分别如表6和7所示。

由表6和7可以看出,用水沥滤后,硫化胶膜的N-亚硝胺含量由原来的 $0.82 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低至 $0.66 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而亚硝基物质含量由原来的 3.00

表6 水沥滤对天然胶乳硫化胶膜

N-亚硝胺含量的影响 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

项 目	沥滤前	沥滤后
N-亚硝基甲基苯胺	0.22	0.21
N-亚硝基二甲胺	0.12	—
N-亚硝基二乙胺	0.20	0.19
N-亚硝基二丙胺	0.10	0.10
N-亚硝基二丁胺	—	—
N-亚硝基乙基苯胺	0.18	0.16
N-亚硝基二苄胺	—	—
N-亚硝基二异壬基胺	—	—
N-亚硝基吗啉	—	—
N-亚硝基吡咯烷	—	—
N-亚硝基哌啶	—	—
合计	0.82	0.66

注:同表1。

表7 水沥滤对天然胶乳硫化胶膜

可亚硝基物质含量的影响		mg · kg ⁻¹	
项 目	沥滤前	沥滤后	
N-亚硝基甲基苯胺前驱体	—	—	
N-亚硝基二甲胺前驱体	—	—	
N-亚硝基二乙胺前驱体	3.00	1.20	
N-亚硝基二丙胺前驱体	—	—	
N-亚硝基二丁胺前驱体	—	—	
N-亚硝基乙基苯胺前驱体	—	—	
N-亚硝基二苄胺前驱体	—	—	
N-亚硝基二异壬基胺前驱体	—	—	
N-亚硝基吗啉前驱体	—	—	
N-亚硝基吡咯烷前驱体	—	—	
N-亚硝基哌啶前驱体	—	—	

注:同表1。

mg · kg⁻¹降低至1.20 mg · kg⁻¹,即水沥滤硫化胶膜可降低其N-亚硝胺含量和可亚硝基物质含量。

2.3.2 硫化温度

采用硫黄硫化体系,促进剂分别为促进剂ZDC(1份)和ZDiBC(1份),硫化温度对天然胶乳硫化胶膜N-亚硝胺含量的影响如表8所示。

由表8可以看出,硫化温度对分别添加传统促进剂ZDC和低亚硝胺型环保促进剂ZDiBC的硫化胶膜的N-亚硝胺含量的影响是不同的。对于采用促进剂ZDC所制备的硫化胶膜,随着硫化温度的提高,N-亚硝胺含量逐渐降低,但降低程度不大;

表8 硫化温度对天然胶乳硫化胶膜N-亚硝胺含量的影响

项 目	促进剂ZDC				促进剂ZDiBC				mg · kg ⁻¹
	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C	
N-亚硝基甲基苯胺	0.23	0.22	0.20	0.24	—	—	—	0.15	
N-亚硝基二甲胺	0.14	0.12	0.08	0.08	—	—	—	—	
N-亚硝基二乙胺	0.12	0.20	0.07	0.05	—	—	—	0.04	
N-亚硝基二丙胺	0.20	0.10	0.18	0.17	—	—	—	0.02	
N-亚硝基二丁胺	0.03	—	—	—	—	—	—	—	
N-亚硝基乙基苯胺	0.12	0.18	0.15	0.16	—	—	—	—	
N-亚硝基二苄胺	—	—	0.04	—	—	—	—	—	
N-亚硝基二异壬基胺	—	—	—	—	—	—	—	—	
N-亚硝基吗啉	—	—	—	—	—	—	—	—	
N-亚硝基吡咯烷	—	—	—	—	—	—	—	—	
N-亚硝基哌啶	—	—	—	—	—	—	—	—	
合计	0.84	0.82	0.72	0.70	—	—	—	0.21	

注:同表1。

对于采用促进剂ZDiBC所制备的硫化胶膜,硫化温度在120 °C以下时未检出N-亚硝胺,而硫化温度升高至120 °C时,却检测出N-亚硝胺,其N-亚硝胺含量为0.21 mg · kg⁻¹。

2.4 促进剂ZBEC和ZDiBC

2.4.1 促进剂ZBEC

采用硫黄硫化体系,促进剂用量为1份,分别采用促进剂ZDC和ZBEC制备的天然胶乳硫化胶膜的N-亚硝胺含量如表9所示。

由表9可以看出,促进剂ZBEC可显著降低硫化胶膜的N-亚硝胺含量,采用促进剂ZBEC的硫化胶膜的N-亚硝胺含量比采用促进剂ZDC的硫化胶膜降低78.1%。

2.4.2 促进剂ZDiBC

采用硫黄硫化体系,促进剂用量为1份,分别

采用促进剂ZDC和ZDiBC制备的天然胶乳硫化胶膜的N-亚硝胺含量如表10所示。

表9 促进剂ZBEC对天然胶乳硫化胶膜

项 目	N-亚硝胺含量的影响		mg · kg ⁻¹
	促进剂ZDC	促进剂ZBEC	
N-亚硝基甲基苯胺	0.22	0.10	
N-亚硝基二甲胺	0.12	—	
N-亚硝基二乙胺	0.20	0.08	
N-亚硝基二丙胺	0.10	—	
N-亚硝基二丁胺	—	—	
N-亚硝基乙基苯胺	0.18	—	
N-亚硝基二苄胺	—	—	
N-亚硝基二苄胺	—	—	
N-亚硝基吗啉	—	—	
N-亚硝基吡咯烷	—	—	
N-亚硝基哌啶	—	—	
合计	0.82	0.18	

注:同表1。

表10 促进剂ZDiBC对天然胶乳硫化胶膜

项 目	N-亚硝胺含量的影响 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$			
	促进剂ZDC		促进剂ZDiBC	
	沥滤前	沥滤后	沥滤前	沥滤后
N-亚硝基甲基苯胺	0.22	0.21	—	—
N-亚硝基二甲胺	0.12	—	—	—
N-亚硝基二乙胺	0.20	0.19	—	—
N-亚硝基二丙胺	0.10	0.10	—	—
N-亚硝基二丁胺	—	—	—	—
N-亚硝基乙基苯胺	0.18	0.16	—	—
N-亚硝基二苄胺	—	—	—	—
N-亚硝基二异壬基胺	—	—	—	—
N-亚硝基吗啉	—	—	—	—
N-亚硝基吡咯烷	—	—	—	—
N-亚硝基哌啶	—	—	—	—
合计	0.82	0.66	—	—

注:同表1。

由表10可以看出,采用促进剂ZDiBC的硫化胶膜沥滤前后均未检测出N-亚硝胺。

3 结论

(1) 碱土金属氢氧化物氢氧化钙、氢氧化钡和氢氧化镁能显著降低天然胶乳硫化胶膜的N-亚硝胺含量,氢氧化钡的降低作用最为显著。随着氢氧化钡用量增大,硫化胶膜的N-亚硝胺含量降低程度提高。

(2) N-亚硝胺消除剂VC和VE可显著降低天然胶乳硫化胶膜的N-亚硝胺含量。用量为0.5份时,VE可使硫化胶膜中N-亚硝胺含量降低97.56%,VC则可使其降低至 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下。

(3) 水沥滤天然胶乳硫化胶膜可降低其N-亚硝胺含量和可亚硝基物质含量。硫化温度对采用传统促进剂ZDC和低亚硝胺型环保促进剂ZDiBC的硫化胶膜的N-亚硝胺含量影响不同。随着硫化温度的提高,采用促进剂ZDC的硫化胶膜的N-亚硝胺含量逐渐降低,但降低程度不大。

(4) 低亚硝胺型环保促进剂ZBEC和ZDiBC可

显著降低天然胶乳硫化胶膜的N-亚硝胺含量,采用促进剂ZBEC的硫化胶膜的N-亚硝胺含量比采用促进剂ZDC的硫化胶膜降低76.9%;采用促进剂ZDiBC的硫化胶膜未检测出N-亚硝胺。

(5) 氢氧化钡和N-亚硝胺消除剂以及水沥滤可有效降低天然胶乳硫化胶膜的可亚硝基物质含量。

参考文献:

- [1] 李淑娟,范山鹰. 橡胶制品中N-亚硝胺研究综述[J]. 橡胶科技市场,2007,5(15):6-9.
- [2] Ferradino A, Zukowski R. 低亚硝胺的经济型超促进剂[J]. 李花婷,译. 橡胶工业,1998,45(3):153-157.
- [3] 鲜启明,黄沛力. 橡胶制品中N-亚硝胺析出物的GC-MS/SIM检测[J]. 分析测试学报,2008,27(4):445-447.
- [4] 幸苑娜,王欣,陈泽勇,等. 气相色谱-正化学源质谱法测定家用橡胶手套中7种N-亚硝胺及其前体物的迁移量[J]. 分析测试学报,2011,30(5):503-508.
- [5] 封棣,程雪莲,张苓俐,等. 中国市售天然乳胶避孕套中亚硝胺迁移量的检测分析[J]. 中国卫生检验杂志,2009,19(3):483-484.
- [6] 梁轩,王晖,鲜启明,等. 奶嘴中N-亚硝胺析出物的含量测定与暴露研究[J]. 中国全科医学,2010,13(10):1070-1072.
- [7] 封棣. 橡胶制品中亚硝胺的分析及生物安全性评价[D]. 北京:北京协和医学院研究生院,2009.
- [8] 谢忠麟. 橡胶制品的环保问题及对策[J]. 橡胶工业,2003,49(2):106-114.
- [9] 梁诚. 环保硫化体系的形成与发展趋势[J]. 精细与专用化学品,2002,10(23):12-13.
- [10] 谢忠麟. 关于我国橡胶工业环保和节能问题的思考(二)[J]. 世界橡胶工业,2007,34(3):49-54.
- [11] 刘晓波,刘安华. 烷基二硫代磷酸锌(AC-P84)在天然橡胶中的应用[J]. 弹性体,2009,19(2):27-30.
- [12] 赵松华,李建雄,刘小波,等. 烷基硫代磷酸锌促进剂对天然橡胶老化性能影响研究[J]. 合成材料老化与应用,2011,40(4):6-8.
- [13] 李志君. 天然橡胶的分析与试验[M]. 北京:中国农业大学出版社,2007:239-240.

收稿日期:2017-07-08

Factors Influencing N-Nitrosamine Content in Vulcanized Natural Latex Film

TAN Haisheng¹, LIU Yajuan¹, LIU Lei², ZHOU Songmao³

(1. Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Hainan Jingwei Latex Wire Co., Ltd, Chengmai 571924, China; 3. Suzhou Colourway Enterprise Development Co., Ltd, Suzhou 215000, China)

Abstract: In this study, the factors influencing the N-Nitrosamine content in the sulfur vulcanized

natural latex film were investigated. The studied factors included: alkaline earth metal hydroxides, such as magnesium hydroxide, calcium hydroxide and barium hydroxide; N-nitrosamine elimination agents, specifically, ascorbic acid (VC) and α -tocopherol (VE); accelerators with low N-nitrosamine generation, i. e. ZBEC and ZDiBC; water leaching process and vulcanization temperature. The test results showed that the N-nitrosamine content could be effectively reduced with the addition of magnesium hydroxide, calcium hydroxide and barium hydroxide, in which barium hydroxide possessed the most significant effect. It was found that with the increase of the added amount of barium hydroxide, the decrease rate of N-nitrosamine content was even higher. VC and VE could significantly reduce the N-nitrosamine content of the vulcanized film. It was found that 0.5 part of VE could reduce the N-nitrosamine content by 97.56%, and 0.5 part of VC could reduce the N-nitrosamine content to under the detection limit ($0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). The water leaching process could also reduce the N-nitrosamine content. With traditional accelerator ZDC and high vulcanization temperature, the N-nitrosamine content was reduced. In contrast, with accelerator ZDiBC, the N-nitrosamine content was higher. In order to effectively reduce the N-nitrosamine content of the vulcanized film, it was recommended to use barium hydroxide, N-nitrosamine elimination agent, and water leaching process.

Key words: natural latex; vulcanized film; N-nitrosamine; alkaline earth metal hydroxide; N-nitrosamine elimination agent; accelerator; water leaching process; vulcanization temperature

米其林加速中国市场ZP零气压续行 轮胎产品线升级

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

为了更好地服务中国市场,让更多的中国消费者享受到米其林ZP零气压续行轮胎(以下简称ZP轮胎)的安全与便利,米其林日前在其上海工厂投产主要供应原配市场的4个规格ZP轮胎,上海工厂也因此成为米其林在亚洲首家生产ZP轮胎的工厂。此外,米其林还持续增加供应中国市场的进口ZP轮胎产品规格。目前,米其林在中国市场提供406~508 mm(16~20英寸)的30多个规格ZP轮胎,这些产品几乎覆盖了所有的ZP轮胎市场需求。通过加速ZP轮胎本地化进程以及增加进口产品规格,米其林将以更丰富的ZP轮胎产品线,为宝马、奔驰等众多品牌豪华汽车提供配套和替换服务,给中国消费者创造更安全和便捷的驾乘体验。

作为一种补气保用轮胎,米其林ZP轮胎需与胎压监测系统(TPMS)配合使用。米其林ZP轮胎在保持与同级别常规高端轮胎相似性能的前提下,通过特殊的轮胎结构设计和原材料配合,实现轮胎在补气甚至零气压的条件下依然能以不超过 $80 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 速度继续行驶80 km(取决于具体路况

和车辆载荷)。米其林ZP轮胎的胎侧采用了独特的增强橡胶技术,在轮胎被扎破或轮胎气压完全损失的情况下,胎侧增强橡胶仍能支撑车身,从而保持车辆行驶平稳,有效防止由爆胎所引发的车辆失控和碰撞事故,更全面地保护消费者的生命和财产安全。

米其林ZP轮胎的另一大好处是便利性。在轮胎失压时无需马上停车检查或换胎,可继续安全行驶一段距离后,自由选择换胎的时间和地点。此外,装配米其林ZP轮胎的车辆无需携带备胎。

随着汽车市场的快速发展,中国消费者对于汽车产品的认识越来越成熟。尤其在安全性方面,消费者已经从关注被动安全配置转变为关注主动安全配置,因此,配备补气保用轮胎也成为不少豪华车的一大卖点。目前,米其林已将绝大多数规格的ZP轮胎产品引入中国市场,并成为众多国产及进口豪华品牌汽车,如国产奔驰E级和进口奔驰C级、S级,以及国产宝马5系、X1和进口宝马6系、7系、X5、X6等的原配轮胎。此次米其林对中国市场ZP轮胎产品线的战略升级,将使米其林在补气保用轮胎细分市场的覆盖率和占有率大幅提升,进一步扩大米其林在高端轮胎市场上的优势。

(本刊编辑部)